

WHITE FILM FOR METAL LAMINATE

Publication number: JP11291431 (A)

Publication date: 1998-10-26

Inventor(s): KISHIDA MINORU; MATSUI NORIKAZU; MENJO AKIRA +

Applicant(s): UNITIKA LTD +

Classification:

- international: B32B15/08; B32B15/09; B32B27/36; B32B15/08; B32B27/36; (IPC1-7): B32B15/08; B32B27/36

- European:

Application number: JP19980098846 19980410

Priority number(s): JP19980098846 19980410

Abstract of JP 11291431 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a white polyester film for a metal laminate which has excellent thermal lamination properties and strength and is excellent in hiding properties and whiteness and which causes no flaw to a jig in manufacturing a can and is used suitably for covering a metal can.

SOLUTION: In regard to a film constituted of a composition which is obtained by compounding a titanium oxide of 20-50 wt.% in polyester constituted of an ethylene terephthalate unit of 95-75 mol.% and an ethylene isophthalate unit of 5-25 mol.%, the film is formed of an intermediate layer of which the titanium oxide content is 20-50 wt.% and the opposite outer layers of which the titanium oxide content is 20 wt.% or less and a BO value of the film is made 300-700. Thereby a white film for a metal laminate is obtained.

.....
Data supplied from the *espacenet* database --- Worldwide

Partial translation of Cited references 6 (JP11-291431)

[Claims]

[Claim 1]

A white film for metallic laminate wherein the film is produced from polyester consisting of ethylene terephthalate unit 95-75 mole percent and ethylene isophthalate unit 5-25 mole percent combined with titanium oxide 20-50 percent by weight, and wherein the film is consisting of a core layer with the titanium oxide content of 20-60 percent by weight and a both outer layers with the titanium oxide content of no more than 20 percent by weight, and film's BO value of 300-700cps.

[Claim 2]

The white film for metallic laminate according to claim 1, wherein the heat-shrinkability of the film in TD (transverse) direction is 6% or less, and the difference of the heat-shrinkability of the film in MD (machine) direction and in TD direction is within the range of 3-7%.

[Claim 3]

The white film for metallic laminate according to claim 1 or 2, wherein the whiteness of film is 81% or more.

[Claim 4]

The white film for metallic laminate according to any one of claims 1-3, wherein the difference of intrinsic viscosities between both outer layers and core layer of the film is within the range of 0-0.2.

[Claim 5]

The white film for metallic laminate according to any one of claims 1-4 manufactured by simultaneous Two-Axis Drawing method.

[0026]

The heat-shrinkage of the film of the present invention is 6% or less and, preferably, 4% or less in TD direction. More than 6% of the heat-shrinkage of the film is undesirable because adherence with steel boards becomes worse. Moreover, the difference of the heat-shrinkages between MD and TD of the film is 3-7% and, preferably, 3.5-5%. Deviation of the heat-shrinkages from the range above is not desirable because adherence with the steel board becomes worse.

[0027]

The whiteness of the film is 81 or more in the present invention, and, preferably, 85.0-98.0. It is practically short of whiteness when the whiteness is less than 81.0, and it is technically difficult to raise the whiteness to more than 98.0.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-291431

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int.Cl.⁶
B 3 2 B 27/36
15/08

識別記号
1 0 4

F I
B 3 2 B 27/36
15/08

1 0 4 A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-98846

(22) 出願日 平成10年(1998)4月10日

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社
兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 岸田 稔

京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ
株式会社宇治プラスチック工場内

(72) 発明者 松井 規和

京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ
株式会社宇治プラスチック工場内

(72) 発明者 鮫受 彰

京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ
株式会社宇治プラスチック工場内

(54) 【発明の名称】 金属ラミネート用白色フィルム

(57) 【要約】

【課題】 優れた熱ラミネート性と強度を有し、隠蔽性、白度に優れ、製缶時に治具に傷が発生しない金属缶の被覆に好適に用いられる金属ラミネート用白色ポリエステルフィルムを提供する。

【解決手段】 エチレンテレフタレート単位95～75モル%とエチレンイソフタレート単位5～25モル%とからなるポリエステルに、酸化チタンを20～50重量%配合した組成物からなるフィルムであって、前記フィルムが、酸化チタン含有量が20～60重量%の中間層と、酸化チタン含有量が20重量%以下の両外層とからなり、かつ、フィルムのB O値が300～700である金属ラミネート用白色フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンテレフタレート単位95～75モル%とエチレンイソフタレート単位5～25モル%とからなるポリエステルに、酸化チタンを20～50重量%配合した組成物からなるフィルムであって、前記フィルムが、酸化チタン含有量が20～60重量%の中間層と、酸化チタン含有量が20重量%以下の両外層とからなり、かつ、フィルムのB0値が300～700cpsである金属ラミネート用白色フィルム。

【請求項2】 フィルムのTD（横）方向の熱収縮率が6%以下、MD（縦）方向とTD方向の熱収縮率の差が3～7%の範囲である請求項1記載の金属ラミネート用白色フィルム。

【請求項3】 フィルムの白色度が81%以上である請求項1又は2記載の金属ラミネート用白色フィルム。

【請求項4】 フィルムの両外層と中間層の極限粘度の差が0～0.2の範囲である請求項1～3のいずれかに記載の金属ラミネート用白色フィルム。

【請求項5】 同時二軸延伸方法により製造された請求項1～4のいずれかに記載の金属ラミネート用白色フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた熱ラミネート性、成形性及び引張強度を有し、隠蔽性、白度に優れ、金属缶成形時に治具への傷の発生のない金属缶の外面被覆に好適に用いられる金属ラミネート用白色フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】食品、飲料用の包装には、スチール缶、アルミ缶等の金属缶が大量に使用されており、これらの金属缶は、耐食性、印刷性等を付与するために、従来、熱硬化性樹脂を主成分とする溶剤型塗料を塗布して用いられてきた。しかし、このような塗料の塗布は、生産性が悪いと共に、環境汚染等の問題があり、近時、二軸延伸されたプラスチックフィルムあるいはこれをベースとし、ヒートシール可能なフィルムをラミネートした積層フィルムを用いて金属ラミネートすることが多くなってきた。

【0003】プラスチックフィルムで被覆した金属缶は、鋼板、アルミ板等の金属板（メッキ等の表面処理を施したものを含む）にプラスチックフィルムをラミネートし、ラミネート金属板を成形加工して製造される。このような用途に用いられるプラスチックフィルムには、①金属板とのラミネート性がよいこと、②缶の成形性に優れていること、つまり、缶の成形時にフィルムの剥離、亀裂、クラック、ピンホール等の発生がないこと、③缶内容物の風味を損ねることがないこと（缶の内面に用いられる場合）、④レトルト処理をしたときにウォータースポットや白粉が発生しないこと（ウォータースポ

ットとは、ラミネート時に溶融して非晶化したフィルムがレトルト処理時に水滴が付着して結晶化して白色化する現象をいい、商品の美観を損なう。また、白粉とは、オリゴマー等の低分子量物がフィルム表面に析出したものをいい、ラミネートフィルムが缶内面に用いられる場合には、缶内容物の風味を損ね、缶外面に用いられる場合には、缶の美麗性を損なう。）などの数々の特性が同時に要求される。

【0004】缶外面用フィルムとしては、酸化チタンを充填したポリエチレンテレフタレートもしくはその共重合体の二軸延伸フィルムが、物理的、機械的、化学的特性に優れ、かつ、製造コストが低く、コストパフォーマンスに優れた素材として用いられている。しかし、熱ラミネート性、機械強度、隠蔽性、白度といった点に改良すべき課題があり、特に、缶外面に美しい印刷を行う場合には、白度のさらに高いものが要求される。また、缶の加工変化率が大きい場合には、最終的に出来上がる缶の表面白度を維持するためにも、白度の高いフィルムが要求されてきている。

【0005】このような白色フィルムとしては、ポリエステル樹脂に高濃度の酸化チタンを配合したものが用いられている。しかし、従来の白色フィルムでは白度や隠蔽性が不十分であり、チタン量をさらに増大させることが望まれている。しかし、チタン量の増大によって、フィルム表面が硬くなり、また製缶用治具が磨耗するといった問題や、割れた金属や酸化チタンがフィルム表面に付着して、印刷時に印刷ぬけが発生したり、鋼板との熱ラミネート性が悪くなったりするという問題がクローズアップされている。

【0006】金属ラミネート用白色フィルムとしては、例えば、共重合ポリエステルに酸化チタンを混合したものや（特開平5-170942）、共重合ポリエステルにルチル型酸化チタンを混合したもの（特開平5-339391）が開示されている。また、顔料濃度の異なる2種類の共重合ポリエステルの積層させた積層ポリエステルフィルムが開示されている（特開平6-39980、特開平7-52351）。

【0007】上記のように、ポリエステル樹脂に酸化チタンを充填した単層又は複層の白色フィルムが種々提案されているが、上記のすべての要求性能を満足するフィルムはなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、優れた熱接着性（熱ラミネート性）、成形性及び強度を有し、特に隠蔽性、白度に優れ、金属缶製缶時に治具に傷が発生しない金属缶の被覆に好適に用いられる安価な金属ラミネート用白色フィルムを提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような課題を解決するために鋭意検討の結果、特定の構造の

【0021】本発明において用いられる酸化チタンは、ルチル型、もしくは、アナターゼ型の酸化チタンが用いられ、単独で用いてもよいし、混合して使用してもよい。酸化チタンの平均粒径は0.1~0.5 μm 、好ましくは0.2~0.5 μm がよい。0.5 μm よりも大きいと、酸化チタンの単位重量あたりの全表面積が少なくなり、フィルムの隠蔽性や白度が不足する場合がある。また得られるフィルムの表面に凹凸ができて、光沢度が低くなったり印刷適性に劣ったりする。0.1 μm 未満の場合は、平均粒径が可視光線の波長よりも小さくなって、可視光線がフィルムを通過するおそれがあり、フィルムの隠蔽性や白度が不足する場合がある。

【0022】また、本発明において用いられる酸化チタンは、アルミナ、シリカ、酸化ジルコニウム、チタニア、酸化錫、酸化アンチモン、酸化亜鉛等の無機処理、あるいは、ペンタトリエリット等のポリオール系有機処理、アルキルクロロシラン系等のシリコン系有機処理等の表面処理を施したものが好適である。

【0023】ポリエステルに酸化チタンを含有させる方法としては、①ポリエステル重合時にスラリーあるいは粉体の形態で添加する方法、②溶融押出シート化する際にポリエステルペレットとともにスラリーあるいは粉体の形態で溶融混合する方法、③ポリエステルペレットと高濃度の酸化チタンを溶融混合したマスターバッチを製造し、マスターバッチとポリエステルペレットを混合し溶融押出する方法等があげられる。

【0024】本発明のフィルムにおける、両外層の厚みは、0.5~3 μm 、好ましくは、1~2 μm がよい。両外層の厚みが0.5 μm 未満では、金属板へのラミネート時、もしくは製缶時に治具に傷が発生したり、印刷性に問題が発生することがあるので好ましくない。また、両外層の厚みが3 μm を超えるとフィルムの白度と隠蔽性を与えることが困難になる。

【0025】本発明における、フィルムのBO値とは、結晶配向層の結晶化度のことを指し、フィルムのBO値が変化すると、フィルムを鋼板にラミネートする際の熱ラミネート性や製缶後のフィルムの衝撃性に影響を及ぼす。フィルムのBO値は、300~700cps、好ましくは350~600cpsであることが必要である。フィルムのBO値が300cps未満では、製缶後のフィルムの衝撃性が低下したり、水蒸気が透過して缶が腐食したりして好ましくない。また、BO値が700cpsを超えると、鋼板との接着性が悪くなるので好ましくない。

【0026】本発明における、フィルムの熱収縮率はTD方向が6%以下、好ましくは4%以下がよい。6%を超えると鋼板との接着性が悪くなるので好ましくない。また、フィルムのMDとTDの熱収縮率の差が、3~7%、好ましくは3.5~5%がよい。熱収縮率の差がこの範囲を外れると、鋼板との接着性が悪くなるので好ましくない。

【0027】本発明における、フィルムの白度は81以上、好ましくは85.0~98.0がよい。白度が81.0未満であると、実用上白度不足であり、98.0より高くすることは技術的に困難である。

【0028】本発明のフィルムを形成するためのポリエステルは、常法によって製造することができる。例えばイソフタル酸成分とジエチレングリコールとが共重合されたポリエチレンテレフタレート系共重合体は、次のようにして製造することができる。

【0029】まず、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート及び/又はその低重合体の存在するエステル化槽に、テレフタル酸とエチレングリコールとのスラリーを連続的に供給し、250℃程度の温度で8時間程度反応させ、エステル化反応率が95%付近のエステル化物を連続的に得る。これを重合缶に移送し、必要量のイソフタル酸又はそのエチレングリコールエステルとジエチレングリコールとを添加する。そして、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウム等の触媒の存在下、1.3hPa以下の減圧下で280℃程度の温度で重縮合反応を行う。

【0030】このようにして得られるポリエステルは、オリゴマーやアセトアルデヒドを比較的多量に含有しているので、これらの量を減少させるため、減圧もしくは不活性ガス流通下、温度200~240℃で固相重合し、さらに必要に応じて水蒸気又は熱水で処理した後、製膜工程に供することが好ましい。

【0031】本発明のフィルムは、各層を構成する2種の樹脂組成物を別々の押出機を用いて溶融し、フィードブロック法により重ね合わせてダイスより押し出す方法、溶融した2種の樹脂組成物をマルチマニホールドダイス中で重ね合わせて押し出す方法、及び前記方法を組み合わせた方法等を用いて未延伸シートを製造し、次にテンター式二軸延伸法あるいはインフレーション法を用いて延伸することにより得ることができる。また、各層を構成する2種の延伸フィルムを貼り合わせる方法を用いることもできる。好ましくは、フローマーク対策に、マルチマニホールドダイスを使用し、酸化チタンが高濃度でも、延伸応力が低く、フィルムが切断しにくい同時2軸延伸法がよい。

【0032】次に、本発明のフィルムをテンター式同時二軸延伸法により製造する方法について説明するが、これに限定されるものではない。酸化チタンを配合したポリエステル組成物を押出機に供給し、温度220~280℃で未延伸シートを押し出し、得られた未延伸シートを室温以下に温度調節した冷却ドラム上に密着させて冷却し、必要に応じてMDに1~1.2倍程度の予備延伸を行い、その後テンターにより、温度85~120℃でMD及びTDにそれぞれ2~4倍程度の延伸倍率となるように二軸延伸し、さらに、TDの弛緩率を1~7%として、80~220℃で1~10秒間熱処理を施すこと